

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012522771      \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1999-328877/199928  
Related WPI Acc No: 1999-359645  
XRAM Acc No: C99-097493  
XRPX Acc No: N99-246766

**Ink jet ink containing an anionic dye and a self-dispersing pigment with  
a surface bonded anionic group, of a specified Ka value**

Patent Assignee: CANON KK (CANO ); EGUCHI T (EGUC-I); KURABAYASHI Y  
(KURA-I); KOITABASHI N (KOIT-I)

Inventor: EGUCHI T; KOITABASHI N; KURABAYASHI Y; TAKIZAWA Y

Number of Countries: 030 Number of Patents: 016

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 913438	A1	19990506	EP 98120506	A	19981029	199928 B
AU 9889601	A	19990520	AU 9889601	A	19981029	199931
CN 1216312	A	19990512	CN 98125070	A	19981030	199937
CA 2252154	A1	19990430	CA 2252154	A	19981028	199941
JP 11208097	A	19990803	JP 98300664	A	19981022	199941
JP 11240145	A	19990907	JP 98301967	A	19981023	199947
JP 11245395	A	19990914	JP 98364571	A	19981222	199948
AU 721104	B	20000622	AU 9889601	A	19981029	200036
US 20020033869	A1	20020321	US 98179577	A	19981027	200224
CN 1325927	A	20011212	CN 98125070	A	19981030	200225
			CN 2001119436	A	19981030	
US 20020039130	A1	20020404	US 98217940	A	19981222	200227
US 6367921	B1	20020409	US 98179577	A	19981027	200227
CA 2252154	C	20020910	CA 2252154	A	19981028	200264
US 6471757	B1	20021029	US 98178631	A	19981026	200274
EP 913438	B1	20040107	EP 98120506	A	19981029	200405
DE 69820965	E	20040212	DE 620965	A	19981029	200419
			EP 98120506	A	19981029	

Priority Applications (No Type Date): JP 97361462 A 19971226; JP 97312869 A  
19971030; JP 97361461 A 19971226

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 913438	A1	E	27	C09D-011/00	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

AU 9889601	A			B41J-002/01	
------------	---	--	--	-------------	--

CN 1216312	A			C09D-011/02	
------------	---	--	--	-------------	--

CA 2252154	A1	E		C09D-011/02	
------------	----	---	--	-------------	--

JP 11208097	A		13	B41M-005/00	
-------------	---	--	----	-------------	--

JP 11240145	A		17	B41J-002/01	
-------------	---	--	----	-------------	--

JP 11245395	A		13	B41J-002/01	
-------------	---	--	----	-------------	--

AU 721104	B			B41J-002/01	Previous Publ. patent AU 9889601
-----------	---	--	--	-------------	----------------------------------

US 20020033869	A1			B41J-002/01	
----------------	----	--	--	-------------	--

CN 1325927	A			C09D-011/00	Div ex application CN 98125070
------------	---	--	--	-------------	--------------------------------

US 20020039130	A1			G01D-011/00	
----------------	----	--	--	-------------	--

US 6367921	B1			B41J-002/01	
------------	----	--	--	-------------	--

CA 2252154	C	E		C09D-011/02	
------------	---	---	--	-------------	--

US 6471757	B1			C09D-011/00	
------------	----	--	--	-------------	--

EP 913438	B1	E		C09D-011/00	
-----------	----	---	--	-------------	--

Designated States (Regional): CH DE ES FR GB IT LI NL

DE 69820965	E			C09D-011/00	Based on patent EP 913438
-------------	---	--	--	-------------	---------------------------

Abstract (Basic): EP 913438 A1

NOVELTY - A novel ink, which contains an anionic dye and a

self-dispersing pigment, is claimed. The pigment has an anionic dye group bonded to its surface either directly or via a linking group. The ink has a Ka value of less than 1 ml.m-2.ms-1/2 by the Bristow method.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for (a) an ink jet printing process, in which the ink is used to form an image on a printing medium bearing an outer coating containing a resin; and (b) an ink set comprising a black ink as above and at least one color ink selected from yellow, magenta and cyan inks.

USE - The ink is used for ink jet printing, preferably thermal ink jet printing onto a printing medium with a surface coating containing a resin (all claimed). Paper, fabrics, leather, non-woven fabrics and plastic sheets, e.g. overhead projector sheets, may be printed.

ADVANTAGE - Stable high quality images can be recorded. The ink forms image dots with an excellent shape, i.e. the ink spreads on the printing medium to form a dot of appropriate diameter and uniform density, which is free from feathering and other distortions at its circumference. The ink provides reduced unevenness of the printed image due to pigment agglomeration. There is no reduction in the image quality due to cracking on a printing medium with poor absorbency.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The diagram shows a schematic side view of an ink jet printing apparatus as one of the embodiments of the invention. The figure shows cracking caused by pigment agglomeration of an image printed with an inject ink.

Printing apparatus (1)  
Print head group (101g)  
Print heads (101Bk, 101C, 101M, 101Y)  
Recording paper (103)  
Direction paper moves in (A)  
Transport belt (111)  
Roller (112, 113, 114)  
Guide boards (115)  
Paper cabinet (116)  
pp; 27 DwgNo 1/7

#### Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - IMAGING AND COMMUNICATION - Preferred Dye: The dye is an acidic, direct or reactive dye or a mixture, preferably a disazo and/or trisazo dye. The anionic group has the formula -COOM, -SO3M, -PO3HM, -PO3M2, -SO2NH2 or -SO2NHCOR.

M=H, an alkali metal, ammonium or an organic ammonium group; and R=1 - 12C alkyl, (optionally substituted) phenyl or (optionally substituted) naphthyl

The linking group for the anionic group is 1-12C alkylene, phenylene or naphthylene, all optionally substituted.

Preferred Pigment: 80% or more of the pigment has a diameter of 0.05 - 0.3 microns (preferably 0.1 - 0.25 microns).

Preferred Composition: The ink may contain two or more different types of dyes with different structures. The ratio of dye to pigment is 5:95 to 95:5. The coating contains either a water-soluble resin, e.g. (modified) poly(vinyl alcohol), polyurethane, a vinylpyrrolidone copolymer, carboxymethyl cellulose, polyester, melamine resin, albumine, gelatin, (cationic) starch, gum arabic and sodium alginate (26 given) or a water-dispersible resin, e.g. poly(vinyl acetate), ethylene-vinyl acetate copolymers, styrene (co)polymers, (meth)acrylic acid (ester) copolymers, poly(vinyl ether) and silicone-acrylic copolymers (17 given).

Preferred Process: A thermal ink jet printing process is preferred. Title Terms: INK; JET; INK; CONTAIN; ANION; DYE; SELF; DISPERSE; PIGMENT; SURFACE; BOND; ANION; GROUP; SPECIFIED; VALUE

Derwent Class: A18; A25; A26; A97; E17; E21; E24; F06; F09; G02; G05; P75;

T04

International Patent Class (Main): B41J-002/01; B41M-005/00; C09D-011/02;

G01D-011/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/21; B41J-002/325;

B41J-031/00; C09D-011/00; G01D-015/16

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-W07F; E05-A; E10-A09B4; E21-B06; E21-B07; E25;  
E31-N04D; F03-F31; G02-A04A; G05-F03

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02C

Chemical Fragment Codes (M3):

\*04\* C106 C810 M411 M782 M904 M905 M910 Q130 Q323 Q332 R023 R01669-K  
R01669-M R05085-K R05085-M  
\*05\* B415 B701 B712 B720 B741 B815 B831 C316 G010 G020 G021 G100 G221  
J011 J171 J331 J371 K351 K353 K431 M210 M211 M212 M213 M214 M215  
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M262  
M271 M281 M320 M411 M414 M416 M417 M510 M520 M530 M531 M540 M620  
M782 M904 M905 Q130 Q323 Q332 R023 0001-30902-K 0001-30902-Q  
0001-30902-M  
\*06\* B515 B701 B712 B720 B741 B815 B831 C316 G010 G019 G020 G021 G029  
G040 G100 G111 G221 G299 J011 J131 J331 J371 K351 K353 K431 M210  
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226  
M231 M232 M233 M262 M280 M281 M320 M411 M414 M417 M510 M520 M531  
M532 M540 M782 M904 M905 Q130 Q323 Q332 R023 0001-30903-K  
0001-30903-Q 0001-30903-M

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* G010 G013 G015 G019 G023 G029 G113 G221 H1 H101 H102 H143 H4 H402  
H442 H8 K0 K4 K431 K499 K5 K534 K599 M1 M111 M121 M122 M129 M143  
M145 M149 M280 M320 M414 M510 M520 M533 M540 M782 M904 M905 Q130  
Q323 Q332 R023 W003 W033 W114 W122 W131 W321 W336 R11005-K R11005-M  
\*02\* A111 A960 C710 G013 G021 G022 G023 G029 G111 G221 G299 H1 H100 H141  
H4 H401 H441 H8 K0 K4 K431 K499 K5 K534 K599 M1 M122 M124 M145 M149  
M280 M320 M411 M510 M520 M533 M540 M630 M782 M904 M905 Q130 Q323  
Q332 R023 W003 W034 W114 W121 W122 W131 W321 W336 R03524-K R03524-M  
\*03\* M417 M782 M904 M905 Q130 Q323 Q332 R023 W004 W321 W336 0001-30901-K  
0001-30901-M

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; P1707 P1694 D01; M9999 M2391  
\*002\* 018; P1865-R D01; P1730 P1694 D01  
\*003\* 018; P1592-R F77 D01  
\*004\* 018; H0000; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D75  
D86 F71  
\*005\* 018; H0022 H0011; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53  
D58 D75 D86 F71; G0908 G0873 G0817 D01 D51 D54 D57 D63 D11 D10 D26  
D58 D90 F89 F41 F93 F70  
\*006\* 018; H0022 H0011; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53  
D58 D75 D86 F71; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63  
D84 F41 F89  
\*007\* 018; H0022 H0011; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53  
D58 D75 D86 F71; R01606 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26  
D51 D53 D58 D63 D88 F08 F07 F41 F89; P0088  
\*008\* 018; G0806 G0022 D01 D51 D53 D12 D10 D23 D22 D31 D75 D41 D58 D61-R  
D86 F16 O- 6A; R01606 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26  
D51 D53 D58 D63 D88 F08 F07 F41 F89; H0022 H0011; P0088  
\*009\* 018; H0022 H0011; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53  
D58 D75 D86 F71; G0464 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53  
F70 D11 D58 D61-R D90 F16 F93 C1 7A; P0088  
\*010\* 018; R01835 G3678 G3634 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D60 D76  
D92 F24 F34 F38 F35 H0293 P0599 G3623  
\*011\* 018; R01859 G3678 G3634 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D92  
F24 F29 F26 F34 H0293 P0599 G3623  
\*012\* 018; R03005 G3678 G3634 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D93  
F24 F29 F26 F34 H0293 P0599 G3623; M9999 M2391

\*013\* 018; P0839-R F41 D01 D63  
 \*014\* 018; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89; H0000; H0011-R; P0088  
 \*015\* 018; R00859 G1809 G1649 D01 D23 D22 D31 D45 D50 D76 D83 F19 F10 F07; H0011-R; P0259-R P0226 D01  
 \*016\* 018; H0088 H0011; P0931-R P1592 P0839 H0260 H0011 H0044 F41 F77 D01 D63  
 \*017\* 018; R24039 G3714 P0599 D01 F70  
 \*018\* 018; R24033 G3714 P0599 D01 F70  
 \*019\* 018; R24040 G3714 P0599 D01 F70  
 \*020\* 018; R01863-R D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D86 F24 F29 F26 F34 H0293 P0599 G3623; M9999 M2391  
 \*021\* 018; R24037 G3623 D01 D61 F35 P0599  
 \*022\* 018; R06725 R07226 G3623 P0599 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D61 D76 D86 F24 F28 F26 F34 F36 F35 Na 1A H0293  
 \*023\* 018; B9999 B3521-R B3510 B3372; ND00; N9999 N5798 N5787 N5765; B9999 B5481 B5403 B5276; K9483-R; K9676-R; K9712 K9676; Q9999 Q7114-R  
 \*024\* 018; D01 F13; A999 A306; A999 A771; K9632 K9621; B9999 B4762 B4740  
 \*025\* 018; D01 D60 D61-R F35-R F62 F54 F64 O- 6A 1A-R F16 D11 D10 D19 D18 D20 D76 D78; R05085 D00 D09 C- 4A; K9632 K9621; S9999 S1456-R; A999 A306; A999 A771; B9999 B4762 B4740; B9999 B5209 B5185 B4740  
 \*026\* 018; D01 D11 D10 D12 D52 D51 D93 D94 D95 F27 F26 F34; R00930 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D84 F28 F26 F34; R00113 G1070 G0997 D01 D11 D10 D50 D83 F29 F26; R01740 G2335 D00 F20 H- O- 6A; A999 A306; A999 A771  
 <02>  
 \*001\* 018; H0000; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89  
 \*002\* 018; H0022 H0011; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 G0340-R; P0088  
 \*003\* 018; H0022 H0011; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; P1150 ; P1310  
 \*004\* 018; H0022 H0011; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; P0088  
 \*005\* 018; H0022 H0011; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; P0088  
 \*006\* 018; H0000; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; P1741 ; P1752  
 \*007\* 018; H0022 H0011; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 G0384-R; P1741 ; P0088  
 \*008\* 018; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F70 F93; H0000; H0011-R; P0088  
 \*009\* 018; R00459 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D84 F70 F93; H0011-R; P0088  
 \*010\* 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85; H0022 H0011; P0328 ; P1741 ; P0395  
 \*011\* 018; G0588-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 F34; H0000  
 \*012\* 018; H0260; P0088-R; P1445-R F81 Si 4A  
 \*013\* 018; B9999 B3430 B3372; ND00; N9999 N5798 N5787 N5765; B9999 B5481 B5403 B5276; K9483-R; K9676-R; K9712 K9676; Q9999 Q7114-R  
 \*014\* 018; D01 F13; A999 A306; A999 A771; K9632 K9621; B9999 B4762 B4740  
 \*015\* 018; D01 D60 D61-R F35-R F62 F54 F64 O- 6A 1A-R F16 D11 D10 D19 D18 D20 D76 D78; R05085 D00 D09 C- 4A; K9632 K9621; S9999 S1456-R; A999 A306; A999 A771; B9999 B4762 B4740; B9999 B5209 B5185 B4740

\*016\* 018; D01 D11 D10 D12 D52 D51 D93 D94 D95 F27 F26 F34; R00930 G1025  
G0997 D01 D11 D10 D50 D84 F28 F26 F34; R00113 G1070 G0997 D01 D11  
D10 D50 D83 F29 F26; R01740 G2335 D00 F20 H- O- 6A; A999 A306; A999  
A771

Derwent Registry Numbers: 1669-U

Specific Compound Numbers: R11005-K; R11005-M; R03524-K; R03524-M; R01669-K  
; R01669-M; R05085-K; R05085-M

Generic Compound Numbers: 0001-30901-K; 0001-30901-M; 0001-30902-K;  
0001-30902-Q; 0001-30902-M; 0001-30903-K; 0001-30903-Q; 0001-30903-M

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 129904-0-0-0-CL 131625-0-0-0-CL 2211-0-0-0-CL 0001-30901-CL  
0001-30902-CL 0001-30903-CL





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240145

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

A

E

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数48 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平10-301967

(22) 出願日

平成10年(1998)10月23日

(31) 優先権主張番号

特願平9-312869

(32) 優先日

平 9 (1997) 10月30日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(31) 優先権主張番号

特願平9-361461

(32) 優先日

平 9 (1997) 12月26日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(31) 優先権主張番号

特願平9-361462

(32) 優先日

平 9 (1997) 12月26日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小坂橋 規文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 滝沢 吉久

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 倉林 豊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

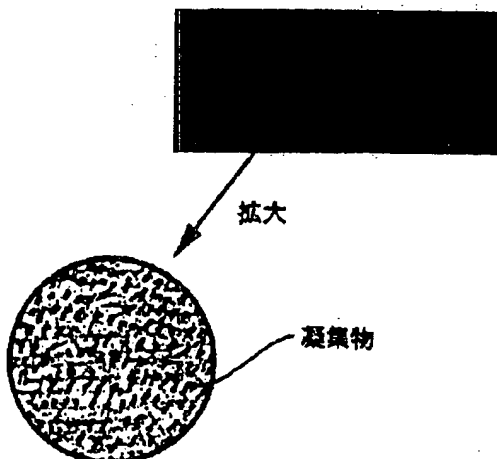
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク、インク容器、インクセット、インクジェット記録装置及びインクジェットプリント方法

(57) 【要約】

【課題】 インク、インク容器、インクセット、インク  
ジェット記録装置及びインクジェットプリント方法を提  
供。

【解決手段】 インクは、色材として染料及び顔料を含  
むもので、顔料が少なくとも1つのアニオン性基が直接  
もしくは他の原子団を介して顔料表面に結合された自己  
分散型の顔料であり、染料がアニオン型染料であり、且  
つブリストウ法におけるK a値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m s e}$   
 $\text{c}^{-1/2}$ 未満である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 色材として染料及び顔料を含むインクにおいて、前記顔料が少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して前記顔料表面に結合された自己分散型の顔料であり、前記染料がアニオン型染料であり、且つプリストウ法における $Ka$ 値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満であることを特徴とするインク。

【請求項2】 前記顔料の表面に結合しているアニオン性基は、  
 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、  
 および $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ からなる群から選択される少なくとも1つのアニオン性基であり、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは炭素原子数1～12のアルキル基、置換若しくは未置換のフェニル基、又は置換若しくは未置換のナフチル基を表わすことを特徴とする請求項1に記載のインク。

【請求項3】 前記他の原子団は、炭素数1～12の置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基、または置換もしくは未置換のナフチレン基であることを特徴とする請求項1に記載のインク。

【請求項4】 前記顔料の80%以上が粒径 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一項に記載のインク。

【請求項5】 前記顔料の80%以上が粒径 $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一項に記載のインク。

【請求項6】 前記染料は、酸性染料、直接性染料、および反応性染料の少なくとも1つであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一項に記載のインク。

【請求項7】 前記染料は、少なくとも1種のジスアゾ染料、またはトリスアゾ染料を含むことを特徴とする請求項6に記載のインク。

【請求項8】 前記染料は、少なくとも構造の異なる2種類の染料を含むことを特徴とする請求項6または7に記載のインク。

【請求項9】 前記染料と顔料との比率が $5/95 \sim 95/5$ の範囲にあることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか一項に記載のインク。

【請求項10】 前記顔料は、カーボンブラックであることを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載のインク。

【請求項11】 インクジェット記録方法を用いてオリフィスから吐出せしめ、プリント媒体上に付与させて画像の一要素を形成させる画像記録方法に用いるインクであって、

少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型の顔料とアニオ

ン型染料とを含み、且つプリストウ法によって測定された $Ka$ 値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満であることを特徴とするインク。

【請求項12】 前記顔料の表面に結合しているアニオン性基は、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、および $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ からなる群から選択される少なくとも1つのアニオン性基であり、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは炭素原子数1～12のアルキル基、置換若しくは未置換のフェニル基、又は置換若しくは未置換のナフチル基を表わすことを特徴とするインク。

【請求項13】 前記他の原子団は、炭素数1～12の置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基、または置換もしくは未置換のナフチレン基であることを特徴とする請求項11に記載のインク。

【請求項14】 前記顔料の80%以上は、粒径 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1ないし13のいずれか一項に記載のインク。

【請求項15】 前記顔料の80%以上が粒径 $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項14に記載のインク。

【請求項16】 前記染料は、酸性染料、直接染料及び反応性染料から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項11ないし15のいずれかに記載のインク。

【請求項17】 前記染料は、少なくとも1つのジスアゾ染料及びトリスアゾ染料から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項16に記載のインク。

【請求項18】 前記染料は、少なくとも構造の異なる2つの染料を含むことを特徴とする請求項11に記載のインク。

【請求項19】 前記染料及び顔料の比率が $5:95 \sim 95:5$ の範囲にあることを特徴とする請求項11に記載のインク。

【請求項20】 該顔料がカーボンブラックであることを特徴とする請求項11に記載のインク。

【請求項21】 インクをインクジェット記録方法を用いてプリント媒体に向けて吐出させて、該プリント媒体上に画像を記録する工程を含むインクジェットプリント方法において、

該インクが少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型の染料とアニオン型染料とを含み、且つプリストウ法によって測定された $Ka$ 値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満であることを特徴とするインクジェットプリント方法。

【請求項22】 該インクに熱エネルギーを作用させて該プリント媒体に向けてオリフィスから前記インクを吐出させる工程を含むことを特徴とする請求項21に記載

のインクジェットプリント方法。

【請求項23】 前記顔料の表面に結合しているアニオン性基は、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PO}_2\text{M}$ 、 $-\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、および $-\text{SO}_2\text{NHCO}$  Rからなる群から選択される少なくとも1つのアニオン性基であり、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは炭素原子数1~12のアルキル基、置換若しくは未置換のフェニル基、又は置換若しくは未置換のナフチル基を表わすことを特徴とする請求項21に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項24】 前記他の原子団が炭素数1~12の置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基、または置換もしくは未置換のナフチレン基であることを特徴とする請求項21に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項25】 前記顔料の80%以上が粒径0.05~0.3 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項21ないし24のいずれか一項に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項26】 前記顔料の80%以上が粒径0.1~0.25 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項21ないし24のいずれか一項に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項27】 前記染料が酸性染料、直接染料及び反応性染料から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項21に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項28】 前記染料が、少なくとも1つのジスアゾ染料及びトリスアゾ染料から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項27に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項29】 前記染料が構造の異なる2つ若しくはそれ以上の染料を含むことを特徴とする請求項21に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項30】 該染料及び該顔料の比率が5:95~95:5の範囲にあることを特徴とする請求項21に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項31】 該顔料がカーボンブラックであることを特徴とする請求項21に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項32】 インクをインクジェット記録方法を用いて表面に樹脂を含むコート層を備えたプリント媒体の該コート層の外側表面に向けて吐出させて、該コート層の外側表面に画像を記録する工程を含むインクジェットプリント方法において、

該インクが少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型の染料とアニオン型染料とを含み、且つブリストウ法によって測定されたK<sub>a</sub>値が $1\text{m l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{m s e c}^{-1/2}$ 未満

であることを特徴とするインクジェットプリント方法。

【請求項33】 前記インクに熱エネルギーを作用させて該プリント媒体に向けてオリフィスから前記インクを吐出させる工程を含むことを特徴とする請求項32に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項34】 該顔料の表面に結合しているアニオン性基が、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PO}_2\text{M}$ 、 $-\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、および $-\text{SO}_2\text{NHCO}$  Rからなる群から選択される少なくとも1つのアニオン性基であり、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは炭素原子数1~12のアルキル基、置換若しくは未置換のフェニル基、又は置換若しくは未置換のナフチル基を表わすことを特徴とする請求項32に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項35】 前記他の原子団が炭素数1~12の置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基、または置換もしくは未置換のナフチレン基であることを特徴とする請求項32に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項36】 前記顔料の80%以上が粒径0.05~0.3 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項32に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項37】 前記顔料の80%以上が粒径0.1~0.25 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項36に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項38】 前記染料は、酸性染料、直接染料及び反応性染料から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項32に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項39】 前記染料は、少なくとも1つのジスアゾ染料及びトリスアゾ染料から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項38に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項40】 該染料が構造の異なる2つ若しくはそれ以上の染料を含むことを特徴とする請求項32に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項41】 該染料及び該顔料の比率が5:95~95:5の範囲にあることを特徴とする請求項38に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項42】 該顔料がカーボンブラックであることを特徴とする請求項32に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項43】 該コート層が含む樹脂が水溶性樹脂または水分散性樹脂を含むことを特徴とする請求項32に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項44】 該水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アセタール変性ポリビニルアルコール、水系ポリウレタン、ポリビニルピロリドン、ビ

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインク、特にインクジェット方式のプリントで用いられるインクおよびインクジェットプリント方法に関するものである。

【0002】また本発明はインク容器、インクセット及びインクジェット記録装置に関するものである。

【0003】本発明は、紙や布、革、不織布、OHP用紙等の各種の記録媒体に記録し得る機器の全て、例えば、インクジェット記録方式を適用した、プリンタ、複写機、ファクシミリ等の事務機器等に適用可能である。

【0004】

【従来の技術】インクジェットプリント方式は、低騒音、低ランニングコスト、高速プリントが可能、装置の小型化が容易、カラー化が容易である等の種々の利点を有し、プリンタや複写機等において広く利用されている方式である。このようなプリンタ等では、一般に、吐出特性、定着性等のプリント特性やプリント画像のじみや光学反射濃度、発色性等のプリント品位などの観点から用いるインクが選択される。

【0005】ところで、インクは、その含有する色材により、染料インクまたは顔料インクの二種類に大別されることは広く知られたところである。このうち、顔料インクは、染料インクに比べて耐水性、耐光性に優れ、また、鮮明な文字品位を可能とする等の利点を有している。

【0006】インクジェットプリントで用いられる分散剤を有する顔料インク（以降「分散剤含有顔料インク」）の例として、例えば、特開平5-179183号公報には、いわゆるAB、BABタイプのブロックポリマーによって分散された顔料インクが開示されている。また、特開平7-53841号公報には、ABCタイプのトリブロックポリマーによって分散された顔料インクが開示されている。

【0007】さらには、上記のブロックポリマーのような分散剤を用いない、自己分散型の顔料インク（以降「分散剤レス顔料インク」）も知られている。このようなものとしては、例えば、国際特許出願に係るWO96/18695、WO96/18696において、カーボンブラック表面に親水基を直接結合することによって分散された顔料インクが開示されている。

【0008】これらの顔料インクは、プリント媒体上で顔料が凝集することにより画像ドットを形成するため、プリント媒体上で上面に色材（顔料）が乗っている形状を取る（以降、「上乗せ型」と称する。）

一方画像のカラー特性を良好にするために、インク特性を所謂、超浸透系（インクがプリント媒体内部に極めて良好に浸透していくタイプ）としたインクを用いてプリント媒体の厚み方向へのインクの浸透を促進させ、同時にインクの広がりや許容する技術に関する発明が本願出

ニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体、ビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、4級化したビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、ビニルピロリドン・メタクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カチオン化ヒドロキシエチルセルロースポリエステル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、メラミン樹脂、ポリエステルとポリウレタンを含むグラフト共重合体、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、デンプン、カチオン化デンプン、アラビアゴム及びアルギン酸ソーダから選ばれる少なくとも1つの樹脂であることを特徴とする請求項43に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項45】該水分散性樹脂が、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレン・アクリル酸エステル共重合体、スチレン・メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル・アクリル酸共重合体、酢酸ビニル・アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル・メタクリル酸共重合体、酢酸ビニル・メタクリル酸エステル共重合体、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、アクリルアミド系共重合体、メタクリルアミド系共重合体、スチレン・イソプレン共重合体、ポリビニルエーテル及びシリコン・アクリル系共重合体から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項43に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項46】インクを収容したインク容器であって、該インクが少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型の顔料と、アニオン型染料とを含み、且つブリストウ法におけるKa値が $1\text{ml} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満であるインクであることを特徴とするインク容器。

【請求項47】少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型のカーボンブラックと、アニオン型染料とを含み、且つブリストウ法におけるKa値が $1\text{ml} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満である黒色インク、イエローインク、マゼンタインク、及びシアンインクとを各々組合わせたことを特徴とするインクセット。

【請求項48】少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型のカーボンブラックと、アニオン型染料とを含み、且つブリストウ法におけるKa値が $1\text{ml} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満である黒色インク、イエローインク、マゼンタインク、及びシアンインクとを各々収納したインク収納部と、該黒色インク、該イエローインク、該マゼンタインク及び該シアンインクを各々個別にインクジェットプリント方法によって吐出させる手段とを備えていることを特徴とするインクジェット記録装置。

願人によりなされている(ヨーロッパ特許公開第583096号、日本特許公開平成6年88048号)。

【0009】ここで本発明者らは、インクをインクジェット記録方法によってプリント媒体に付与することによってプリント媒体上に形成されるドットの形状(ドット内の濃度分布や外形形状及び径を含む)に注目したところ、以下のような知見を得ることができた。即ち、図7は各種インクを同一のプリント媒体に対して、同一条件の下でインクジェット記録方法にて印字したときに得られたドットの概略図である。そして図7(a)は分散剤含有顔料インクによるドット形状(径:RA)、図7(b)は分散剤レス顔料インクによるドット形状(径:RB)である。そしてRBはRAよりもわずかに大きくなった。また双方のドットは共に濃度分布は均一化されており、またフェザリングも殆ど認められず、ドットの外形に問題はなかった。しかしインク滴の形状に対してプリント媒体上に形成されるドット画像の径があまり広がらないことを見出した。これは顔料インクによる画像ドットが、プリント媒体上における顔料の凝集に因っている為と考えられる。即ち顔料系インクはドット単体

みると濃度分布も均一化されているし、外形にも問題はないが、ドット径自体が広がりにくい為、顔料インクを用いたインクジェット記録において、より大きなエリアファクターを得る為には顔料インクに更なる改良を施すことが好ましいとの知見を得た。

【0010】そして本発明者らは上記のインクの超浸透化の技術を利用して上記顔料インクの浸透化を試みた。その結果、顔料の凝集化を変化させることができ、図7(c)および(d)に示すようにドット形状の外形に変化が生じ、ドット径RC、RDがRA及びRBに比べて大きくすることができた。しかし図7(c)に示した様に浸透型の分散剤含有顔料インクはドットの中心に対して周囲に向って伸びるフェザリング701を有する外形を示し、また浸透型の分散剤レス顔料インクは図7(d)に示した様に、図7(c)のドットで観察されるフェザリング701に加えて顔料の微細部分がコア704の周囲に拡散した濃度の薄い部分(モヤ)703が生じ、ドット内の濃度分布が不均一となる場合が認められた。

【0011】そこで本発明者らは、上記図7(c)および(d)の状況に鑑み、浸透系の染料インクの効果을期待して、浸透型の分散剤含有顔料インクに染料を添加したもの、及び浸透型の分散剤レス顔料インクに染料を添加したものによるプリント媒体上でのドット形状について検討した。その結果、浸透型の分散剤含有染料・顔料併有インクは図7(e)に、そして浸透型の分散剤レス染料・顔料併有インクは図7(f)に示した様に各々のドット径RE及びRFは、RA~RDに比して十分な大きさを有するものとなった。しかしドットの外形形状及び濃度分布に関しては目立った改善は認めることが出

来なかった。即ち、浸透型の分散剤含有染料・顔料併有インクは、図7(e)に示す様に、図7(c)のドットに対してインク中に加えた染料がプリント媒体上で顔料と分離し、ドット中心部706の顔料凝集部を主として染料が形成する部分が大きなエリアを占める周囲部705を形成してしまう場合があり、また浸透型の分散剤レス染料・顔料併有インクは図7(f)に示す様に図7(d)に対して、加えた染料が「モヤ」703に分散するように混在した周囲部707を形成してしまうことがあった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】一方上記したドット形状の問題とは別に、従来の顔料インクは、それが付与されるプリント媒体がインク吸収性に欠ける場合、その媒体表面で顔料の凝集を生じ、色材定着における均一性に欠けた画像になることを本発明者らは見出した。

【0013】また、このような凝集を生じる反応の強度が比較的大きい場合には、上記のような不均一な凝集に留まらず、プリント媒体上で定着した顔料に「ひび割れ」状の色材を欠いた部分を生じることもあった。

【0014】図1は、この「ひび割れ」の現象を模式的に示す図である。この図からも解かるように、「ひび割れ」のサイズは比較的大きく、肉眼でも認識可能なものであり、従って、この「ひび割れ」自体がプリント品位を損ねることになる。また、この「ひび割れ」部分にプリント媒体の地が現われることによって全体的なODの低下をもたらすこともある。

【0015】このような「ひび割れ」は、特にトランスベアレンシィフィルム等、インクを受容するためのコート層(樹脂層)が形成されたプリント媒体において生じる。これは、樹脂層に含有される物質によって樹脂層上で顔料の凝集が左右されるからである。特に樹脂層がカチオン性の物質を含有する場合にはアニオン性の顔料のインクが急激な凝集を生じる。以上の凝集に関する問題は、基本的に顔料インクのみをプリントに用いる場合に顕著に生じる問題であるが、例えば本出願人による特開平2-276873号公報に開示されるような、色材として染料および顔料を用い、この顔料の分散剤を含有するインクを用いた場合においても生じる傾向にあることが確認されている。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は上記したような背景技術に基づき本発明者らが種々検討した結果として新たに見出した、インクジェット画像のより一層の高品質化に対する技術課題に鑑みなされたものであり、その目的の一つは、優れたドット形状、即ちプリント媒体に付与したインク滴に対して、適切な広がりを持つドット径を有し、且つドット内の画像濃度分布が均一で、しかもフェザリング等のない、或いは殆どない周囲や外形の優れたドットを与えることのできるインクを提供する点

にある。

【0017】また本発明の目的の一つは、顔料の凝集に起因したプリント画像の不均一や「ひび割れ」によるプリント品位の低下を抑制できるインクを提供する点にある。

【0018】また本発明の目的の一つは、プリント媒体への打ち込み量を抑えつつ、画像濃度の高い高品質な画像を形成することのできるインクジェットプリント方法を提供する点にある。

【0019】また本発明の目的の一つは、インク吸収性の悪いプリント媒体に対して、ひび割れの無い、或いは殆ど無い高品質な画像を記録する方法を提供する点にある。

【0020】更に本発明の目的の一つは、高品位な画像を安定して記録可能なインクジェット記録装置と、それに用いるインク容器、及びインクセットを提供する点にある。

【0021】そして上記の目的を達成することのできる本発明の実施態様の1つとしてのインクは、色材として染料及び顔料を含むインクにおいて、該顔料が少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して当該顔料表面に結合された自己分散型の顔料であり、該染料がアニオン型染料であり、且つプリストウ法における $Ka$ 値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満であることを特徴とする。

【0022】また上記の目的を達成することのできる本発明の実施態様の1つとしてのインクは、インクジェット記録方法を用いてオリフィスから吐出せしめ、該プリント媒体上に付与させて画像の一要素を形成させる画像記録方法に用いるインクであって、該インクは少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型の顔料とアニオン性染料とを含み、且つプリストウ法によって実施された $Ka$ 値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満であることを特徴とする。

【0023】このようなインクは、上記した従来の上乗せ型の分散剤含有顔料インクや分散剤レス顔料インクに対してはドット径を大きくすることができた。具体的には、図7(g)に示す様に、ドット径は $RA < RB < RG$ であり、このようなインクによれば、例えば高い画像濃度を得にくいプリント媒体に対してもインク付与量を増やすことなく十分な濃度を有する画像を形成することができる。また従来の顔料インクを浸透系にしたインクに対しては、ドット径は例えば図7のRDよりも小さくなる傾向が認められるものの、ドット内の濃度分布が均一で、光学反射濃度も高く、しかもフェザリングが認められない、外形形状に優れたドットを得られる。具体的には図7(d)のドットで認められたような「モヤ」の発生や、図7(e)や(f)のドットで認められたような染料と顔料の分離に伴うドット中心部と周辺部とで画

像濃度の不均一は認められない。

【0024】本発明の実施態様の一つのインクによってこのような効果が得られる理由は明らかでないが、プリント媒体上では染料が自己分散型の顔料の凝集作用に介在し、顔料の過度の凝集を抑制しつつも凝集顔料の存在を許容し、そして染料と顔料とが一体化された状態で均一に分布して図7(g)に示すようなドットを形成しているものと考えられる。その為本発明の一態様のインクは、ドット径に関しては、図7(a)および(b)に示すような顔料のみのインクに比べて大きなドット径を与え、又浸透系インクよりも染料や顔料の微細粒子のプリント媒体上での広がりや抑制される為、「モヤ」の発生が無く、またドット内の画像濃度の高度な均一化を達成できるものと考えられる。

【0025】いずれにしても、自己分散性の顔料と染料を含有したインクを例えばプリントに用いた場合、顔料自体の凝集力が弱く、また、この凝集力が染料によって緩和され、顔料の凝集物は細かい粒子状となる。一方、染料はこの粒子状の顔料の回りを取り込み、全体としてプリント画像は凝集による不均一が抑制されたものとなる。

【0026】また上記目的を達成することのできる本発明の実施態様の1つとしてのインクジェットプリント方法は、インクをインクジェット記録方法を用いてプリント媒体に向けて吐出させて、該プリント媒体上に画像を記録する工程を含むインクジェットプリント方法において、該インクが少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型の染料とアニオン性染料とを含み、且つプリストウ法によって実施された $Ka$ 値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満であることを特徴とする。

【0027】また上記目的を達成することのできる本発明の実施態様の1つとしてのインクジェットプリント方法は、インクをインクジェット記録方法を用いて表面に樹脂層を備えたプリント媒体に向けて吐出させて、該プリント媒体の該表面上に画像を記録する工程を含むインクジェットプリント方法において、該インクが少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型の染料とアニオン型染料とを含み、且つプリストウ法によって測定された $Ka$ 値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満であることを特徴とする。

【0028】そして本発明の実施態様の1つとしてのこれらのプリント方法によれば、従来の上乗せ系の顔料インクと比して大きな径を有するドットを形成できることからエアファクタを大きくでき、打ち込み量を増やす事無しに高い濃度の画像を形成することができる。

【0029】また本発明者らの検討にかかる超浸透系の顔料インクあるいは超浸透系の染料を含む顔料インクによって得られるドットと比してドット内の濃度の均一性

において格段に優れたドットが得られる為、より一層の高画質化が達成できる。

【0030】また本発明の実施態様の1つとしてこれらの記録方法によれば、インク吸収性の悪いプリント媒体上でも画像にひび割れが殆ど、或いは全く認められず、且つ濃度の高い優れた画像を形成することができる。このような画像が得られる理由は明らかではないが、先にも述べた様に、高分子化合物等の分散剤を含まず、自己分散型の顔料を含むインクはプリント媒体上での顔料の凝集力が弱く、更に顔料の凝集に染料が介在する為、プリント媒体上では顔料の大きな凝集物が形成されにくくなり、その結果として画像へのひび割れの発生が抑制されるものと考えられる。

【0031】また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様のインク容器は、インクを収容したインク容器であって、該インクが少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型の顔料と、アニオン性染料とを含み、且つブリストウ法におけるKa値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満であるインクであることを特徴とする。

【0032】また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様のインクセットは、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型のカーボンブラックと、アニオン性染料とを含み、且つブリストウ法におけるKa値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満である黒色インク、イエローインク、マゼンタインク、及びシアンインクとを各々組合せたことを特徴とする。

【0033】更に上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様のインクジェット記録装置は、少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して表面に結合された自己分散型のカーボンブラックと、アニオン性染料とを含み、且つブリストウ法におけるKa値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満である黒色インク、イエローインク、マゼンタインク、及びシアンインクとを各々収納したインク収納部と、該黒色インク、該イエローインク、該マゼンタインク、及び該シアンインクとを各々個別にインクジェットプリント方法によって吐出させる手段を備えていることを特徴とするものである。

【0034】そしてこれらのインク容器、インクセット及びインクジェット記録装置によれば、上記した理由等によって従来と比較してより一層優れたインクジェット記録画像を得られるものである。

【0035】

【発明の実施の形態】次に本発明について、本発明の目的を達成することのできる実施態様の一つとしてのインクに基づき詳細に説明する。

【0036】本発明に用いることのできるインクの例としては、例えば1つのアニオン性基が直接もしくは他の

原子団を介して表面に結合している自己分散型の顔料とアニオン性染料とを含み、且つブリストウ法におけるKa値が $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満であるインクが含まれる。

【0037】以下このインクについて順次説明する。

【0038】自己分散型の顔料とは、水溶性高分子化合物等の分散剤を用いることなしに水、水溶性有機溶剤あるいはこれらを混合した液体に対して安定して分散状態を維持し、インクジェット記録技術を用いたオリフィスからの正常なインク吐出に支障を来すような、顔料同志の凝集体を該液体中で生じることのないような顔料を指す。このような顔料としては、例えば少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して顔料表面に結合させたものが好適に用いられ、具体的な例は、少なくとも1つのアニオン性基が直接あるいは他の原子団を介して表面に結合しているカーボンブラックを含むものである。

【0039】このようなカーボンブラックに結合されているアニオン性基の例としては、例えば、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PO}_2\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 等（但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、または、有機アンモニウムを表わし、Rは炭素数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、置換基もしくは未置換のフェニル基又は置換基もしくは未置換のナフチル基を表わす）が挙げられる。ここでRが置換基を有するフェニル基、又は置換基を有するナフチル基である場合の置換基としては、例えば炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

【0040】上記「M」のアルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、また「M」の有機アンモニウムとしては、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。

【0041】これらのアニオン性基の中で、特に $-\text{COOM}$ や $-\text{SO}_2\text{M}$ はカーボンブラックの分散状態を安定化させる効果が大きい為好ましい。

【0042】ところで上記した種々のアニオン性基は他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合したものをを用いることが好ましい。他の原子団としては、例えば、炭素原子1~12の直鎖状もしくは未置換のアルキレン基、置換基もしくは未置換のフェニレン基又は置換基もしくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここでフェニレン基やナフチレン基に結合していてもよい置換基の例としては、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

【0043】他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合させるアニオン性基の具体例としては、例えば、 $-\text{C}_6\text{H}_4$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{PhSO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PhCOOM}$ 等（但し、Phはフェニル基を表わす）が挙げられ

るが、勿論、これらに限定されることはない。

【0044】上記した様な、アニオン性を直接もしくは他の原子団を介して表面に結合させたカーボンブラックは、例えば以下の方法によって製造することができる。

【0045】即ち、カーボンブラック表面に $-COONa$ を導入する方法として、例えば、市販のカーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられる。

【0046】また例えば、カーボンブラック表面に $-Ar-COONa$ 基（但し、 $Ar$ はアリアル基を表す。）を結合させる方法として、 $NH_2$ 、 $-Ar-COONa$ 基に亜硝酸を作用させたジアゾニウム塩とし、カーボンブラック表面に結合させる方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれに限定されるわけではない。

【0047】ところで、本実施形態に係るインクに含有させる自己分散型の顔料はその80%以上が0.05~0.3 $\mu m$ 、特に0.1~0.25 $\mu m$ とすることが好ましい。このようなインクの調整方法は後述する実施例に詳述した通りである。

【0048】本実施形態で使用するアニオン染料としては、公知の酸性染料、直接性染料、反応性染料が、好適に使用される。また、特に好ましくは、染料の骨格構造として、ジスアゾ、または、トリスアゾ構造を有する染料を用いることが良い。またさらに、骨格構造の異なる2種以上の染料をもちいることも好ましい。使用する染料として、黒色の染料以外で、色調が大きく異なる範囲で、シアン、マゼンタ、イエロー等の染料を用いてもかまわない。

【0049】上記した自己分散型のカーボンブラックはブラックの顔料として用いられ、そしてブラックインクの色材として用いることができる。

【0050】本実施形態のインクは、染料および顔料の種類（色）に限定されないことは勿論であるが、好ましい形態としては、ブラックについて本実施形態のインクを用いることである。これによれば、文字等のキャラクタのプリントにおいてODの向上を望むことができるからである。

【0051】顔料と染料を合わせた色材の量は、インク全量に対し、0.1~15重量%より好ましくは、1~10重量%である。染料と顔料の比率は、染料/顔料で、5/95~95/5、より好ましくは10/90~90/10の範囲が好ましい。さらに好ましくは、樹脂コート層を有するプリント媒体に対しては、染料/顔料=9/1~4/6であり、さらに好ましい範囲は染料の比率が多い範囲である。また、普通紙の場合には、染料/顔料=5/95~6/4の範囲が好ましい。

【0052】以上の顔料および染料に対する溶剤としては、水溶性有機溶剤が用いられる。

【0053】例えば、メチルアルコール、エチルアルコ

ール、 $n$ -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 $n$ -ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、 $n$ -ペンタノール等の炭素数1~5のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジブロビレングリコール、トリブロビレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール等のオキシエチレン又はオキシブロビレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；スルホラン、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記のごとき水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。

【0054】以上説明してきた各種成分を含んでいる本実施形態のインクは、プリント媒体に対する浸透性に着目して、例えば $Ka$ 値を $1 (ml \cdot m^{-2} \cdot m sec^{-1/2})$ 未満に調整した場合、極めて均一な濃度の画像ドットを得ることができる。以下にインクのプリント媒体に対する浸透性について説明する。

【0055】インクの浸透性を $1 m^2$ 当たりのインク量 $V$ で表すと、インク滴を吐出してから時間 $t$ におけるインク浸透量 $V$ （単位はミリリットル/ $m^2 = \mu m$ ）は、次に示すようなブリストウ方式により表されることが知られている。

$$V = V_r + Ka (t - t_w)^{1/2}$$

ただし  $L t > t_w$

インク滴がプリント媒体表面に滴下した直後は、インク滴は表面の凹凸部分（プリント媒体の表面の粗さの部分）において吸収されるのが殆どで、プリント媒体内部へは殆ど浸透していない。その間の時間が $t_w$ （ウェットタイム）、その間の凹凸部への吸収量が $V_r$ である。インク滴の滴下後の経過時間が $t_w$ を超えると、超えた時間 $(t - t_w)$ の2分の1乗に比例した分だけ浸透量 $V$ が増加する。 $Ka$ はこの増加分の比例係数であり、浸



透速度に応じた値を示す。

【0057】Ka値は、プリストウ法による液体の動的浸透性試験装置S（東洋精機製作所製）を用いて測定した。本実験では、本出願人であるキヤノン株式会社のPB用紙をプリント媒体（記録紙）として用いた。このPB用紙は、電子写真方式を用いた複写機やLBPと、インクジェット記録方式を用いたプリントの双方に使える記録紙である。

【0058】また、キヤノン株式会社の電子写真用紙であるPPC用紙に対しても、同様の結果を得ることができた。

【0059】Ka値は界面活性剤の種類・添加量などによって決まってくる。例えば、エチレンオキサイド-2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール(ethylene oxide-2,4,7,9-tetramethyl-5-decy\*)

\* en-4,7-diol（以下、商品名「アセチレノール」；川研ファインケミカル社製）という非イオン性界面活性剤を添加することにより、浸透性は高くなる。

【0060】また、アセチレノールが混合されていない（含有割合が0%）インクの場合は浸透性が低く、後に規定する上乘せ系インクとしての性質を持つ。また、アセチレノールが1%の含有割合で混合されている場合は短時間で記録紙103内部に浸透する性質を持ち、後に規定する高浸透性インクとしての性質を持つ。そして、アセチレノールが0.35%の含有割合で混合されているインクは、両者の中間の半浸透性インクとしての性質を持つ。

【0061】

【表1】

	Ka値 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{msec}^{1/2}$ )	アセチレノール 含有量 (%)	表面張力 ( $\text{dyne}/\text{cm}$ )
上乘せ系インク	1 未満	0.以上 0.2未満	40 以上
半浸透性インク	1.0 以上5.0 未満	0.2 以上0.7 未満	35 以上40未満
高浸透性インク	5.0 以上	0.7 以上	35 未満

【0062】上記の表1は、「上乘せ系インク」、「半浸透性インク」、「高浸透性インク」のそれぞれについて、Ka値、アセチレノール含有量(%)、表面張力( $\text{dyne}/\text{cm}$ )を示している。プリント媒体である記録紙に対する各インクの浸透性は、Ka値が大きいものほど高くなる。つまり、表面張力が小さいものほど高くなる。

【0063】表1におけるKa値は、前述の如くプリストウ法による液体の動的浸透性試験装置S（東洋精機製作所製）を用いて測定したものである。実験には、前述のキヤノン株式会社のPB用紙を記録用紙として用いた。また、前述のキヤノン株式会社のPPC用紙に対しても、同様の結果を得ることができた。

【0064】ここで、「高浸透性インク」として規定さ

れる系のインクはアセチレノール含有割合が0.7%以上であり、浸透性に関して良好な結果が得られた範囲のものである。そして本実施態様のインクに相持させる浸透性の基準としては、「上乘せ系インク」のKa値、即ち1.0 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ ) 未満とすることが好ましく、特に0.4 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ ) 以下が好ましい。

【0065】本実施態様にかかるインクは、プリント媒体に対して公知のインク付与手段を用いて付与して画像を形成する。

【0066】本発明の好しい実施形態におけるインク付与方式は、公知のインクジェットプリント方式である。すなわち、プリントヘッドからプリント媒体にインクを吐出してプリントを行う形態に、本発明のインクが好適

に用いられる。プリントヘッドにおける吐出方式は、ピエゾ方式等の公知の方式を採用できるが、好ましい実施形態としては、インクに熱エネルギーを作用させ、これによってインク中に気泡を生じさせこの気泡の圧力によりインクを吐出する方式である。

【0067】なお、プリントヘッドから吐出されるインクがプリント媒体において打ち込まれる量は、単位面積当り  $22 \text{ ml} / \mu\text{m}^2$  以下であることが好しい。より具体的には、 $36.0 \text{ dpi}$  で  $100 \text{ pl}$  以下、 $600 \text{ dpi}$  で  $40 \text{ pl}$  以下であることが好しい。これは、色材としての顔料のみのインクを用いた場合、特に普通紙ではエアファクターが不足しODを低下させることがあるが、本実施形態のインクのように同時に混合される染料がより広く浸透することによって、エアファクターを大きくできるため、それ程の打ち込み量を必要としないためである。

【0068】また、上述した本実施形態のインクを収納したインクカートリッジやインクを収容したインク収納部とそのインクを吐出させる手段とが一体化され、インクジェットプリンターに装着可能に構成された記録ヘッド等のインク収納容器も本発明の一実施形態に含まれる。

【0069】更には前述した自己分散型カーボンブラックを色材として含む、本実施形態にかかるブラックインクと他のカラーインク、例えばイエローインク、マゼンタインク及びシアンインクから選ばれる少なくとも1つのカラーインクとが各々独立したインク収納部に収容されたインクセット等も又本発明の一実施形態に含まれる。

【0070】本実施形態に使用するプリント媒体としては、特に限定されず、例えば紙、不織布、OHP用紙、革等を用いることができる。そしてコート層として樹脂層が形成されたプリント媒体に本実施形態のインクをインクジェット法を用いて付与した場合、前述のコート層上に形成される画像の「ひび割れ」を極めて有効に防止することができる。

【0071】図2は、本実施形態のインクを用いて、コート層として樹脂層を有するプリント媒体のコート層の外側表面にプリントした場合のプリント結果を模式的に示す図であり、100%デューティーのいわゆる「ベタ」プリントをした場合の結果とそ一部を拡大したものを示している。

【0072】図2の拡大図に示すように、本実施形態のインクを用いてプリントを行なった場合には、顔料の凝集物は細かい粒子となって存在し、染料がその顔料を取り囲み、また、凝集物が存在しない部分を染料が埋めたような「ひび割れ」が生じることはない。これは本実施形態のインクが分散剤を用いない顔料と染料を含有することに依っているものと、本願発明者等によって推

(10)

測されている。

【0073】また、染料の存在によってこの凝集力が緩和され、上記「ひび割れ」等のプリント画像の不均一性を解消できると考えられる。

【0074】以上のような現象が生じているものと考えられる本実施形態インクによってプリントした画像等は、上述のように色材が均一に分布したものとなり、また、高いOD（光学反射濃度）も得られる。

【0075】コート層として樹脂層を備えたプリント媒体の例としては、例えば紙またはポリエステル等のプラスチックフィルム上に樹脂層を設けたものが知られている。コート層を構成する材料としては、水溶性樹脂、水化合物、界面活性剤、充填剤等を適宜使用してもよい。

【0076】水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、及びアニオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アセタール変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコールの変性物；水系ポリウレタン；ポリビニルピロリドン、及びビニルピロリドンと酢酸ビニル共重合体、ビニルピロリドンとジメチルアミノエチル・メタクリル酸の共重合体、4級化したビニルピロリドンとジメチルアミノエチル・メタクリル酸の共重合体、ビニルピロリドンとメタクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体等のポリビニルピロリドンの変性物；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系水溶性樹脂、及びカチオン化ヒドロキシエチルセルロース等のセルロースの変性物；ポリエステル、ポリアクリル酸（エステル）、メラミン樹脂、或いはこれらの変性物、少なくともポリエステルとポリウレタンとを含むグラフト共重合体等の合成樹脂、又、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、でんぷん、カチオン化でんぷん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然樹脂を挙げることができる。

【0077】又、水分散性樹脂としては、例えば、酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステル系重合体、酢酸ビニル-（メタ）アクリル酸（エステル）共重合体、ポリ（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド系共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、ポリビニルエーテル、シリコン-アクリル系共重合体等、多数列挙することができるが、勿論これらに限定されるものではない。

【0078】また、以上の他、プリント媒体のコート層の材料として、カチオン性化合物も好適に使用される。このカチオン性化合物は、分子内にカチオン性部分を含むものであれば特に限定されるものではなく、例えば、モノアルキルアンモニウムクロライド、ジアルキルアン

特開平11-240145  
18

モニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリメチルフェニルアンモニウムクロライド、エチレンオキシド付加アンモニウムクロライド、などの4級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤、あるいは、アミン塩型のカチオン性界面活性剤、さらには、カチオン性部分を含むアルキルベタイン、イミダゾリウムベタイン、アラニン系などの両性界面活性剤でもよい。また、ポリマーあるいはオリゴマーとしては、ポリアクリルアミドのカチオン変性物、あるいは、アクリルアミドとカチオン性モノマーの共重合体、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリアミド-エポキシクロヒドリン樹脂、ポリビニルピリジニウムハライドなどが挙げられる。

【0079】さらに、ビニルオキサゾリドン系モノマーの単独、あるいは、他の一般的なモノマーとの共重合体、ビニルイミダゾール系モノマーの単独、あるいは、他のモノマーとの共重合体などが挙げられる。

【0080】上記の他のモノマーとしては、メタクリレート、アクリレート、アクリロニトリル、ビニルエーテル、酢酸ビニル、エチレン、スチレンなどが挙げられる。また、カチオン変性したセルロースなどでも良い。

【0081】以上のようなカチオン変性化合物が好適に用いられるが、もちろん、カチオン性化合物はこれらに限定されるものではない。

【0082】また、コート層の厚みに関しては、乾燥重量で $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 100\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で塗工されたものが好ましく、また、コート層を1層で構成したもの、他、2層、3層構成等の多層構成で形成されたものでもよい。

【0083】以上のようなコート層が形成されたプリント媒体は、本実施形態のインクを用いることにより、特に「ひび割れ」を防止する点で有効であることは上述の通りであるが、このような効果に加え、顔料自体、コート層に対する濡れ性が良く、これにより、コート層に対する濡れ性が劣る染料の欠点を補うことができるという効果を得ることもできる。すなわち、本実施形態の顔料および染料の混合インクを用いることにより、色材として染料のみが含まれるインクを用いる場合に生ずるピーディングの発生を抑制することもできる。

【0084】以下、上記実施形態の具体的実施例について以下に説明する。

【0085】(実施例1) 図3は第1実施例に係るフルラインタイプのプリント装置の概略構成を示す側面図である。

【0086】このプリント装置1は、プリント媒体としての記録媒体の搬送方向(同図中矢印A方向)に沿って所定位置に配置された複数のフルラインタイプのプリントヘッドよりインクを吐出してプリントを行うインクジェットプリント方式を採用するものであり、不図示の制御回路に制御されて動作する。

【0087】ヘッド群101gの各プリントヘッド101Bk、101C、101Mおよび101Yのそれぞれは、図中A方向に搬送される記録紙の幅方向(図の紙面に垂直な方向)に約7200個のインク吐出口を配列し、最大A3サイズの記録紙に対しプリントを行うことができる。

【0088】記録紙103は、搬送用モータにより駆動される一対のレジストローラ114の回転によってA方向に搬送され、一対のガイド板115により案内されてその先端レジ合わせが行われた後、搬送ベルト111上に搬送される。エンドレスベルトである搬送ベルト111は2個のローラ112、113により保持されている。ローラ113が回転駆動されることで、記録紙103が搬送される。なお、搬送ベルト111に対する記録紙113の吸着は静電吸着によって行われる。ローラ113は不図示のモータ等の駆動源により記録紙103を矢印A方向に搬送する方向に回転駆動される。搬送ベルト111上を搬送されこの間に記録ヘッド群101gによって記録が行われた記録紙103は、ストック116上へ排出される。

【0089】記録ヘッド群101gの各プリントヘッドは、本発明の実施形態について上記で説明したブラックの顔料(自己分散型カーボンブラック)および染料を含有したインクを収容したヘッド101Bk、カラーインクを各々収容した各ヘッド(シアンヘッド101C、マゼンタヘッド101M、イエローヘッド101Y)が、記録紙103の搬送方向Aに沿って図示の通りに配置されている。そして、各プリントヘッドにより各色のインクを吐出することでブラックの文字やカラー画像のプリントが可能になる。

【0090】本実施形態では、各プリントヘッドのインク吐出口は600dpiの密度で配列され、また、記録紙の搬送方向において600dpiのドット密度でプリントを行う。これにより、本実施例でプリントされる画像等のドット密度はロー方向およびカラム方向のいずれも600dpiとなる。また、各ヘッドの吐出周波数は4KHzであり、また、各プリントヘッドの吐出量は、1吐出当り15plである。

【0091】なお、本実施例のインクジェットプリント装置にあっては、図3に示すように、ブラックのヘッド101Bkとシアンのヘッド101Cとの間の距離Diを比較的大きくとり、これにより、プリント媒体においてBkインクがプリントされる領域とカラーインクがプリントされる領域の境界でのにじみによる混色を抑制することができる。しかしながら、コート層が形成されたプリント媒体を専用に用いる場合は、にじみ自体を抑制できるため、上記距離Diをより短かくでき、装置のサイズをより小型化されたものとするのが可能となる。

【0092】本実施例で用いるBkインクの組成は次の通りである。なお以下で示す各成分の量は重量部を表わ

すものとする。

21

(12)

特開平11-240145

22

\* \* [0093]

顔料分散液1

C. I. ダイレクトブラック195  
グリセリン  
ジエチレングリコール  
アセチレノールEH  
(川研ファインケミカル製)

15部  
2部  
6部  
5部  
0.1部

水

残部

尚、上記顔料分散液1は次のようにして調製したものである。酸性カーボンブラック(商品名:MA-77(pH3.0、三菱化成社製))300gを水1000mlによく混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ(有効塩素濃度12%)4.50gを滴下して、100~105℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No.2(アドバンティス社製)で濾過し、顔料粒子を十分に水洗した。この顔料ウェットケーキを水3000mlに再分散し、電導度0.2μsまで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液(pH=8~10)を顔料濃度1%

※0重量%に濃縮した。以上の方法により、表面に、親水性の-COO<sup>-</sup>基が直接結合したアニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散された顔料分散液1を得た。

[0094]この様にして調製したBkインクのKa値は0.35(m<sup>1</sup>・m<sup>-1</sup>・msec<sup>-1/2</sup>)であった。

[0095](実施例2)Bkインクの他の実施例として、以下の成分のものをを用いることもできる。

[0096]

顔料分散液2

C. I. フードブラック2  
グリセリン  
トリエチレングリコール  
アセチレノールEH  
(川研ファインケミカル製)

25部  
2部  
6部  
5部  
0.1部

水

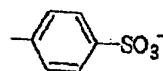
残部

尚、上記顔料分散液2は次のようにして調製した。表面積が230m<sup>2</sup>/gでDBP吸油量が70ml/100gのカーボンブラック10gと、p-アミノ-N-安息香酸3.41gとを水72gによく混合した後、これに硝酸1.62gを滴下して70℃で攪拌した。数分後、5gの水に1.07gの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No.2(アドバンティス社製)で濾過し、顔料粒子を十分に水洗し、90℃のオーブンで乾燥させた後、この顔料に水を足して顔料濃度10重量%の顔料水溶液を作成した。以上の方法により、下記式で表したように、表面にフェニル基を介して親水性基が結合したア★

★ニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散された顔料分散液2を得た。

[0097]

[化1]



[0098]こうして得たBkインクのKa値は0.35(m<sup>1</sup>・m<sup>-1</sup>・msec<sup>-1/2</sup>)であった。

[0099](実施例3)Bkインクのさらに他の実施例として、以下の成分のものをを用いることもできる。

[0100]

顔料分散液3

C. I. ダイレクトブラック168  
C. I. ダイレクトブルー199  
グリセリン  
ジエチレングリコール  
水

5部  
3部  
0.5部  
6部  
5部  
残部

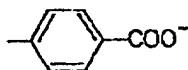
上記顔料分散液3は、次のようにして調製した。  
[0101]水5.3gに濃塩酸5gを溶かした溶液に、5℃においてアントラニル酸1.58gを加えた。この溶液を、アイスバスで攪拌することにより常に10℃以下に保ち、5℃の水8.7gに亜硝酸ナトリウム1.78gを加えた溶液を加えた。更に、15分攪拌した後、表面積が320m<sup>2</sup>/gでDBP吸油量が120

ml/100gのカーボンブラック20gを混合した状態のまま加えた。その後、更に15分攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No.2(アドバンティス社製)で濾過し、顔料分子を十分に水洗し、110℃のオーブンで乾燥させた後、この顔料に水を足して顔料濃度10重量%の顔料水溶液を作製した。以上の方法により、下記式で表したように、表面に、フェニル基を介して親水

性基が結合したアニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散した顔料分散液3を得た。

【0102】

【化2】



\*

顔料分散体4

C. I. ダイレクトブラック168

エチレングリコール

グリセリン

イソプロピルアルコール

水

25部

2部

8部

5部

4部

56部

上記顔料分散体4は次のようにして得た。スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体(酸価180 平均分子量12000)14部と、モノエタノールアミン4部と水72部を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は、高濃度溶液をあらかじめ作成しておき、希釈して希望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液に、カーボンブラック(MCF-88、pH8.0、三菱化学製)10部を加え、30分間ブレミキシングを行った。

【0106】

分散機：サイドグラインダー(五十嵐機械製)

粉碎メディア：ジルコニアビーズ1mm径

粉碎メディアの充填率：50%(体積)

粉碎時間：3時間

遠心分離処理(12000RPM、20分間)

以上の操作を行い、顔料分散体4を得た。

【0107】(評価) 以上示した実施例1~3および比較例1の各Bkインクを用い実施例1の装置を用いて、本出願人であるキヤノン社製のコート層が形成されたトランスベアレンシーフィルム(商品名：CF102)に対し、所定サイズのベタ画像をプリントし、「ひび割れ」の有無で評価したところ、実施例1~3のいずれのインクを用いた場合でも「ひび割れ」は確認されなかつ

顔料分散体5

C. I. フードブラック2

エチレングリコール

グリセリン

エタノール

水

15重量部

1重量部

12重量部

10重量部

6重量部

56重量部

上記顔料分散体5としては、表面官能基としてスルホン基を有する自己分散型カーボンブラック(平均粒径130nm)が20重量%の割合で分散されているpH7.8の顔料分散体(商品名：CAB-O-JET200; キヤボット社製)を用いた。そして上記各成分を混合し、スターラで12時間攪拌して実施例4のインクを調

50

\*【0103】こうして得たBkインクのKa値は0.25 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ )であった。

【0104】(比較例1) 以上示した実施例1~3に対する比較例として、顔料の分散剤を有した以下の成分のインクを作成した。

【0105】

※た。これに対し、比較例1のインクを用いた場合にあっては、「ひび割れ」の現象が確認できた。

【0108】同様のインクを用いてキヤノン社製の、コート層が形成されたトランスベアレンシーフィルム(商品名：CF101)に対してプリントし、「ひび割れ」の有無で評価したところ、比較例1のインクを用いた場合、「ひび割れ」の現象がCF102にプリントしたときよりも、より顕著に認められた。しかし実施例1~3のインクを用いた場合には「ひび割れ」は認められなかった。

【0109】更に上記と同様のインクを用いて普通紙(商品名：PB用紙; キヤノン(株)社製)に対してプリントし、得られた画像を観察した。その結果実施例1~3のインクによる画像の濃度は比較例へのインクによる画像に比して非常に高く、且つ均一であり、極めて高品位の画像であった。

30 【0110】なお実施例1~3のインクと比較例1のインクとを用いて形成した普通紙上でのドット画像について観察したところ、比較例1のインクによるドットは実施例1~3のインクによるドットと比較してその径が小さく、又画像濃度も薄かった。

【0111】(実施例4)

(インクの調製) 下記に示す成分のBkインクを調製した。

【0112】

製した。こうして得たインクのKa値は0.36 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ )であった。

【0113】(評価) 上記のインクを評価するために、以下の方法によって樹脂層を備えたプリント媒体を用意した。即ち接着剤としてポリビニルアルコール5部を用い、これに水45部を加え、更に熱可塑性樹脂粒子(ポ

リオレフィン系樹脂粒子 ( $T_g = 94^\circ\text{C}$ 、平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$ ) 商品名: ケミパール S-300; 三井石油化学 (株) 社製) を含むラテックス 50 部を加えて塗工液とし、該塗工液を、キャノン (株) 製のトランスベアレンシーフィルム CF-301 上に固形分  $5 \text{ g/m}^2$  (厚さ  $5 \mu\text{m}$ ) になるように塗布した。その後、 $70^\circ\text{C}$  で乾燥させて、本発明で使用するインク受容層の上にトップ層として熱可塑性樹脂粒子層が設けられたプリント媒体を作製した。

【0114】このプリント媒体の熱可塑性樹脂粒子層表面に対して、上記 Bk インクをインクジェットプリンタ (商品名: BJ-C-400J; キャノン (株) 社製) を用いてドット画像を形成しこのドットを目視にて観察し\*

#### 顔料分散体 6

C. I. フードブラック 2  
ジエチレングリコール  
グリセリン  
イソプロピルアルコール  
水

上記顔料分散体 6 としては表面官能基としてカルボキシル基を有する自己分散型カーボンブラック (平均粒径  $150 \text{ nm}$ ) が 15 重量% の割合で分散されている pH 7.8 の顔料分散体 (商品名: CAB-O-JET 300; キャボット社製) を用いた。そして上記の各成分を混合し、スターラで 12 時間攪拌して実施例 5 のインクを調製した。こうして得たインクの  $K_a$  値は  $0.38 (\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2})$  であった。

【0118】(評価) 熱可塑性樹脂粒子としてポリオレフィン系樹脂粒子 ( $T_g = 115^\circ\text{C}$ 、平均粒径  $3 \mu\text{m}$ ) ; 商品名: ケミパール W-100; 三井石油化学 (株) 社製) を用いた以外は実施例 4 と同様にしてプリント媒体を作製し、このプリント媒体の熱可塑性樹脂粒子層に対して上記の Bk インクを、実施例 4 と同様にして付与し、画像を形成した。そしてこのプリント媒体の表面に形成されたドットを目視にて観察したところ、ドットの中心と周辺とで濃度の差は認められず、また「ひび割れ」も認められなかった。

【0119】次に実施例 4 と同様にして普通紙に対する画像記録を行ない、得られた画像を観察した。その結果、ドットの濃度は非常に高く、またドットの中心と周辺部とで濃度の不均一は全く観察されず、フェザリング等も認められなかった。

【0120】(他の実施例) 図 4 は本発明の上記各実施例に係るインクを用いることができる他の装置を示すものであり、シリアルタイプのプリント装置 5 の構成を示す概略斜視図である。

【0121】なお図 4 において、図 3 に示した要素と同様の要素には同一の符号を付しその説明の詳細は省略する。

【0122】プリント媒体である記録紙 103 は、給紙

\*たところ、ドットの中心と周辺とで濃度の差は認められなかった。

【0115】次にプリント媒体を普通紙 (商品名: PB 用紙; キャノン (株) 社製) に変えた以外は上記と同様にして画像記録を行ない、得られた画像を観察した。その結果、ドットの濃度は非常に高く、またドットの中心と周辺部とで濃度の不均一は全く観察されず、フェザリング等も認められなかった。

【0116】(実施例 5)

(インクの調製) インク組成を以下の様にした以外は実施例 4 と同様にして実施例 5 の Bk インクを調製した。

【0117】

3 重量部

1. 2 重量部

7 重量部

9 重量部

5 重量部

74. 8 重量部

105 から挿入されプリント部 126 を経て排紙される。プリント部 126 において、キャリッジ 107 は、プリントヘッド 101Bk, 101C, 101M および 101Y を搭載し、不図示のモータの駆動力によってガイドレール 109 に沿って往復移動可能に構成されている。プリントヘッド 101Bk は、本実施態様にかかるブラックインクを吐出する。また、プリントヘッド 101C, 101M, 101Y はそれぞれシアンインク、マゼンタインク、イエローインクをそれぞれ吐出するものであり、この順序で記録紙 103 にインクを吐出するよう駆動される。

【0123】各ヘッドにはそれぞれ対応する吐出されるべきインクを収容したインクタンク 108Bk, 108C, 108M, 108Y からインクが供給され、インク吐出時には各ヘッドの吐出口毎に設けられている電気熱変換体 (ヒータ) に駆動信号が供給され、これにより、インクに熱エネルギーを作用させて気泡を発生させ、この発泡時の圧力を利用してインクの吐出が行われる。各ヘッドには、それぞれ  $360 \text{ dpi}$  の密度で 64 個の吐出口が設けられ、これらは、記録紙 103 の搬送方向 Y とほぼ同方向、つまり、各ヘッドによる走査方向とほぼ垂直方向に配列されている。そして、各吐出口毎の吐出量は  $23 \text{ pl}$  である。

【0124】以上の構成において、各ヘッド間距離は  $1/2$  インチであって、従って、ヘッド 101Bk1 と 101S との距離は 1 インチとなり、また、走査方向のプリント密度が  $720 \text{ dpi}$ 、各ヘッドの吐出周波数は  $7.2 \text{ kHz}$  である。

【0125】図 5 は、図 4 に示したシリアルタイプのプリント装置によるプリントプロセスを説明する図であり、プリント部 126 を上から見た状態を模式的に示し

ている。

【0126】図5において、キャリッジ107は、搬送される記録紙103の上方を搬送方向Yとほぼ垂直なX方向に往復移動する。キャリッジ107に搭載されたブラック吐出部101Bk、カラー吐出部(101C、101M、101Y)の吐出口(図中、ドットで示す)は、記録紙103に対してインクを吐出する向き開口している。

【0127】各吐出部は、一回の走査により記録紙103の搬送方向Yに沿って幅dの記録が可能のように吐出口が配列されている。また、ブラック吐出部101Bkによるインクの吐出とカラーインクの吐出に時間差を設けるため、ブラック吐出部101Bkとカラーインク吐出部とは、プリント幅dの距離だけ搬送方向に沿ってずれた位置に配置されている。この吐出時間差は、ブラックインクが記録紙の厚さ方向の所定範囲への浸透をほぼ完了する時間である。このように構成することにより、記録紙103の所定位置に対するブラック吐出部101Bkのインクの吐出とカラーインクの吐出が、キャリッジ107の一走査分(走査周期は1.5秒とした)ずれて、上記した所定の時間差で行われ、これにより前述したにじみの問題を解消できる。

【0128】図6はさらに他の実施例に係るインクジェットプリンタの他の例を示す斜視図であり、図3および図4に示した要素と同様の要素には同一の符号を付し、その説明は省略する。

【0129】図6に示すように、本発明の一実施形態に係るインクは、ブラックインクとして、モノカラープリンタに用いることもできる。

【0130】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば自己分散性の顔料と染料を含有したインクであることから、これを例えばプリントに用いた場合、顔料自体の凝集力が弱く、また、この凝集力が染料によって緩和され、顔料の凝集物は細かい粒子状となる。一方、染料はこの粒子状の顔料の回りを取込み、全体としてプリント画像は凝集による不均一が抑制されたものとなる。

【0131】この結果、プリント画像における不均一や「ひび割れ」のない高品位のプリントを行うことができる。

【0132】尚、本明細書中、「部」又は「%」とある

場合、特に断りのない限り重量基準である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が解決すべき課題である顔料インクの「ひび割れ」現象を模式的に示す図である。

【図2】本発明の一実施形態に係るインクを用いてプリントした結果を説明する図である。

【図3】本発明の一実施形態に係るインクジェットプリント装置の概略構成を示す側面図である。

【図4】本発明の他の実施例に係るインクジェットプリンタを示す斜視図である。

【図5】図4に示すプリンタにおけるプリント動作を説明する図である。

【図6】本発明のさらに他の実施例に係るインクジェットプリンタを示す斜視図である。

【図7】各種インクを用いて同一条件の下で、同一のプリント媒体に対してインクジェット記録方法を用いてドット記録を行なったときの、プリント媒体上に形成されるドット画像を示す模式的平面図であって、(a)は上乗せ系の分散剤含有顔料インクによるドット、(b)は上乗せ系の分散剤レス顔料インクによるドット、(c)は超浸透系の、分散剤含有顔料インクによるドット、

(d)は超浸透系の、分散剤レス顔料インクによるドット、(e)は超浸透系の、染料を含む分散剤含有顔料インクによるドット、(f)は超浸透系の、染料を含む分散剤レス顔料インクによるドット、さらに(g)は上乗せ系の、染料を含む分散剤レス顔料インクによるドットを示す。

【符号の説明】

101g ヘッド群

101Bk、101C、101M、101Y プリントヘッド

103 記録紙

111 搬送ベルト

112 ローラ

113 ローラ

114 レジストローラ

115 ガイド板

116 ストッカ

701 フェザリング

703 モヤ

705 周囲部

707 周囲部

【圖2】

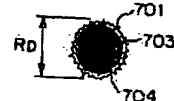


【圖7】



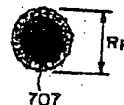
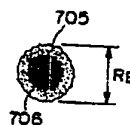
( a )

( b )



{ c }

{ d }



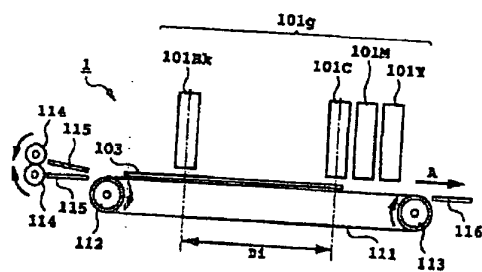
( e )

( १ )

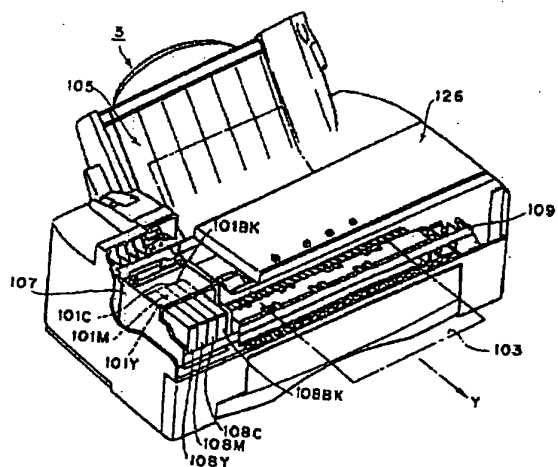


( g )

【圖3】

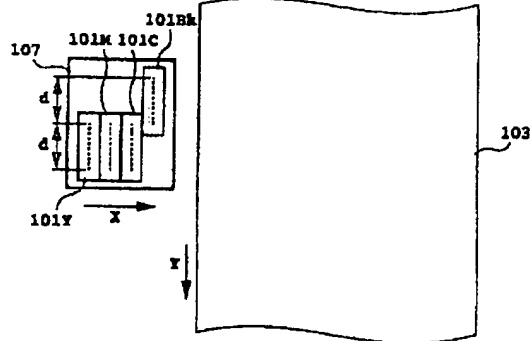


【圖4】

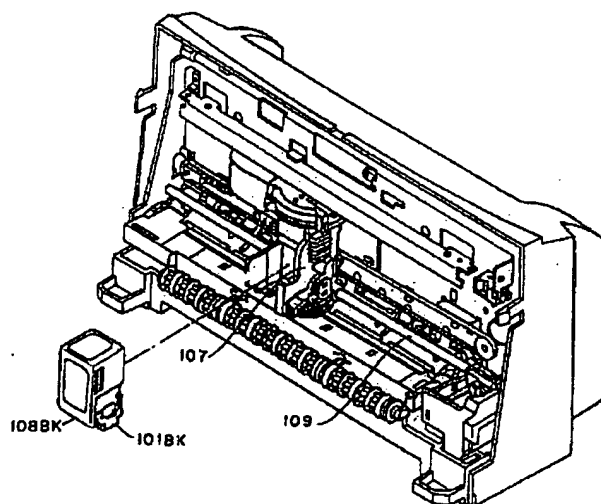




【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 江口 岳夫  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)